

特許協力条約

P C T

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

REC'D	15 DEC 2005
WIPO	PCT

（法第 12 条、法施行規則第 56 条）
〔P C T 36 条及び P C T 規則 70〕

出願人又は代理人 の書類記号 F-1278	今後の手続きについては、様式 P C T / I P E A / 4 1 6 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 2 0 0 5 / 0 0 3 4 5 2	国際出願日 (日. 月. 年) 0 2. 0 3. 2 0 0 5	優先日 (日. 月. 年) 0 3. 0 3. 2 0 0 4
国際特許分類 (I P C) Int.Cl. C08L9/00 (2006. 01), B60C1/00 (2006. 01), C08K3/04 (2006. 01), C08K3/36 (2006. 01), C08L15/00 (2006. 01)		
出願人（氏名又は名称） J S R 株式会社		

1. この報告書は、P C T 35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第 57 条 (P C T 36 条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で <u>1 2</u> ページである。 <input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 (P C T 規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照) <input type="checkbox"/> 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
<input checked="" type="checkbox"/> 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎 <input type="checkbox"/> 第 II 欄 優先権 <input type="checkbox"/> 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 <input type="checkbox"/> 第 IV 欄 発明の単一性の欠如 <input checked="" type="checkbox"/> 第 V 欄 P C T 35 条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 <input type="checkbox"/> 第 VI 欄 ある種の引用文献 <input type="checkbox"/> 第 VII 欄 国際出願の不備 <input type="checkbox"/> 第 VIII 欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 2 0. 1 0. 2 0 0 5	国際予備審査報告を作成した日 0 1. 1 2. 2 0 0 5
名称及びあて先 日本国特許庁 (I P E A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉宗 亜弓 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7 4 J 3 3 4 7

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

出願時の言語による国際出願

出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文

国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))

国際公開 (PCT規則12.4(a))

国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条 (PCT14条) の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

出願時の国際出願書類

明細書

第1, 5, 7-10, 12, 13, 16-39, 41, 42, _____ ページ、出願時に提出されたもの
 第2, 3, 4, 4/1, 6, 11, 14, 15, 40, 43 _____ ページ*、20. 10. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

請求の範囲

第 _____ 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 第1, 3-5 _____ 項*、20. 10. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ 項*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲	第2	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N) 請求の範囲 1, 3-5 有
 請求の範囲 _____ 無

進歩性 (I S) 請求の範囲 1, 3-5 有
 請求の範囲 _____ 無

産業上の利用可能性 (I A) 請求の範囲 1, 3-5 有
 請求の範囲 _____ 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1, 3-5に係る発明は国際調査報告で引用されたいづれの文献にも記載
されていないし、当業者にとって自明なものでもないから新規性、進歩性を有する。

[0005] 本発明者らは、上記の課題に鑑みて、(I)重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有する共役ジオレフイン(共)重合ゴム、および(II)無機化合物を含有するゴム・無機化合物複合体を提案した(特開2004-067982号公報)。そして、ここで使用される(I)共役ジオレフイン(共)重合ゴムは、重合体鎖に第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有し、かつ当該ゴムの重量平均分子量は、通常、10万～200万である。このため、上記(I)共役ジオレフイン(共)重合ゴムの、アルコキシシリル基は充填材となるシリカと、またアミノ基は充填材となるカーボンブラックと反応して、これら充填材と親和性を有するゴム・無機化合物複合体が形成され、この複合体を用いたゴム組成物は、タイヤや防振材として有用である。しかしながら、特開2004-067982号公報の(I)共役ジオレフイン(共)重合ゴムは、重量平均分子量が10万～200万と、通常のゴム同様に分子量が高いので、これらの充填材を配合すると、分子鎖中に存在するアルコキシシリル基やアミノ基がシリカやカーボンブラックと反応し、混練り中の溶融粘度が上昇し、ゴム加工性に劣り、その結果、製品不良率の上昇や製造コストの上昇が問題となりやすい。

特許文献1:特開2004-067982号公報

発明の開示

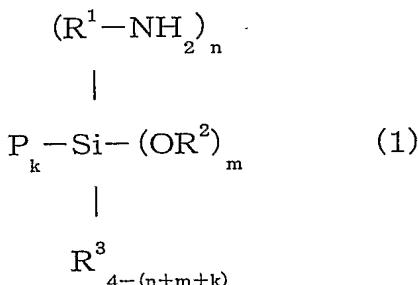
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、未加硫配合ゴムの加工性に優れ、加硫ゴムの耐摩耗性、耐ウェットスリップ性に優れ、転がり抵抗が小であり、タイヤ用途、特に低燃費性かつ安全性重視のタイヤトレッド用として好適な共役ジエン系(共)重合ゴム組成物を提供することを目的とする。

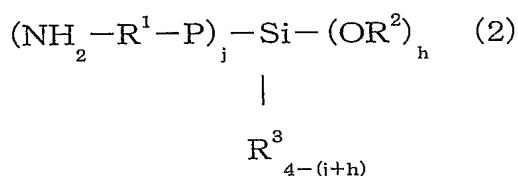
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、(I)下記式(1)または(2)で表される、重合体鎖にアミノ基とアルコキシシリル基を有し、重量平均分子量が1,000～90,000である共役ジエン系(共)重合ゴム(以下「(I)(共)重合ゴム」ともいう)0.5～35重量%、および(II)重量平均分子量が100,000～2,000,000である共役ジエン系(共)重合ゴム(以下「(II)(共)重合ゴム」ともいう)99.5～65重量%[ただし、(I)+(II)=100重量%]

とを主成分とするゴム組成物に関する。



(ここで、Pは共役ジエン単独もしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる(共)重合体鎖であり、R¹は炭素数1～12のアルキレン基であり、R²およびR³は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数でありそしてkは1～2の整数である、ただしn+m+kは3～4の整数である)、



(ここで、P、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただしj+hは2～4の整数である)

また、(II)成分としては、重合体鎖に、アミノ基、アルコキシリル基、エポキシ基、水酸基、スズ原子およびケイ素原子の群から選ばれた少なくとも1種を有するものが好ましい。

さらに、本発明のゴム組成物は、上記(I)～(II)成分を含む、ゴム成分の合計量100重量部に対し、さらに伸展油を10～50重量部配合してもよい。

さらに、本発明のゴム組成物は、さらにシリカおよび／またはカーボンブラックを含んでもよく、その含有量は、上記(I)～(II)成分の合計量100重量部に対し1～150重量部である。

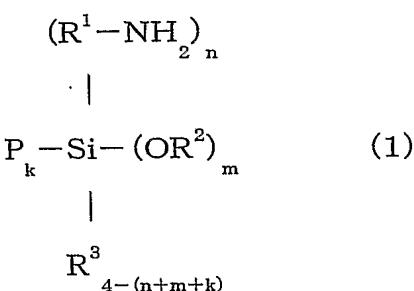
発明の効果

[0008] 本発明のゴム組成物は、未加硫配合ゴムの加工性に優れ、加硫ゴムの耐摩耗性、耐ウェットスキッド性に優れ、転がり抵抗が小であり、タイヤ用途、特に低燃費性かつ安全性重視のタイヤトレッド用として好適である。

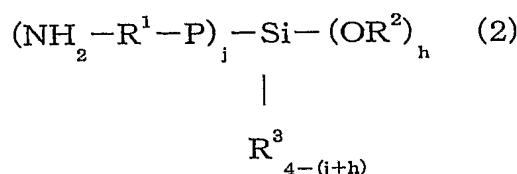
発明を実施するための最良の形態

[0009] (I) 共役ジエン系(共)重合ゴム:

本発明のゴム・無機化合物複合体に用いられる共役ジエン系(共)重合ゴムは、共役ジエン単独、あるいはこれと芳香族ビニル化合物とを(共)重合して得られた(共)重合ゴムであって、第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有することを特徴とし、下記式(1)または(2)で表される。



(ここで、Pは共役ジエン単独もしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる(共)重合体鎖であり、R¹は炭素数1～12のアルキレン基であり、R²およびR³は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数でありそしてkは1～2の整数である、ただしn+m+kは3～4の整数である)、



(ここで、P、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただしj+hは2～4の整数である)。

(I) 成分は、第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを併せ持つことにより、シリカ、カーボンブラックなどの充填材に対し、親和性を有し、この充填材を大量かつ均一にブレンドすることができる。

(I) (共)重合ゴムに結合する第1級アミノ基の含有量は、好ましくは1～600mmol

／kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは5～500mmol／kg・(共)重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは10～500mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。ここで、(共)重合ゴムポリマーとは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの重量を意味する。

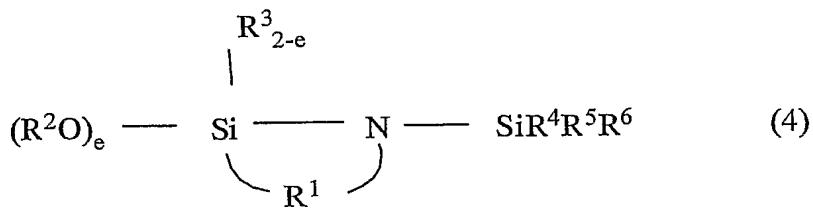
[0010] 第1級アミノ基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していくてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

[0011] また、ポリマー鎖に結合する第1級アミノ基の数が600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーを超えると、コストが上昇し好ましくない。一方、第1級アミノ基の数が1mmol/kg・(共)重合ゴムポリマー未満では、第1級アミノ基を導入した効果が発現し難くなる。すなわち、得られる(共)重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が十分ではなく、好ましくない。

[0012] また、(共)重合ゴムに結合するアルコキシシリル基の含有量は、好ましくは1～600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは5～500m

数1～20のアルキル基またはアリール基であり、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒にになって環を形成してもよく、 g は1～2の整数であり、そして f は1～10の整数である)、

[0019] [化2]



[0020] (ここで、 R^1 , R^2 および R^3 の定義は上記式(3)と同じであり、 R^4 , R^5 および R^6 の定義も上記式(3)と同じであり、そしてeは1～2の整数である)、
で表される化合物を挙げることができる。

[0021] 上記式(3)において、R¹の炭素数1～12のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基を挙げることができる。

炭素数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基およびプロピル基を挙げることができる。

アリール基としては、例えばフェニル基、トルイル基およびナフチル基を挙げることができます。

[0022] また、R⁴、R⁵およびR⁶の2つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒になって形成する環は、4～7員環であることができる。

また、アミノ基の保護基としては、アルキルシリル基を挙げることができる。

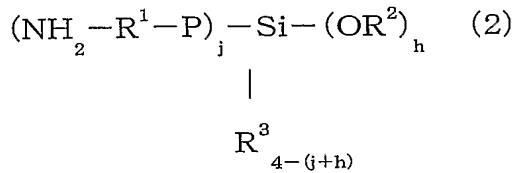
アルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基およびエチルメチルフェニルシリル基を挙げることができる。

[0023] 保護された第1級アミノ基とアルコキシリル基を有する化合物としては、例えばN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロヘンタン、N,N-ビス(トリメチルシリル)

体鎖であり、R¹は炭素数1～12のアルキレン基であり、R²およびR³は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数であり、そしてkは1～2の整数である、ただしn+m+kは3～4の整数である)

、

[0036] または下記式(2)



[0037] (ここで、P、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)と同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただしj+hは2～4の整数である)、
で表される。

[0038] 本発明で用いられる(I) (共)重合ゴムは、共役ジエン単独、あるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物および場合により共重合可能な第3モノマーとを(共)重合して得られた(共)重合ゴムであって、上記のとおり、第1級アミノ基およびアルコキシリル基を有していることを特徴とする。

[0039] 本発明で使用する共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。共役ジエンの使用量は、全單量体中に、50～100重量%、好ましくは50～99.999重量%、さらに好ましくは50～95重量%であり、50重量%未満では、ヒステリシスロスが大きくなる。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、α-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。これらのうちスチレンが特に好ましい。芳香族ビニル化合物の使用量は、全單量体中に50重量%以下、好ましくは0.001～50重量%、さらに好ましくは5～50重量%である。

チルベンシリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、n-ブチルマグネシウム、n-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、t-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、t-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

[0051] また、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジメチルエーテル、プロピレンジコールジエチルエーテル、プロピレンジコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-(ビステトラヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、ピリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N,N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、共役ジエン系(共)重合ゴムの共役ジエン部分のミクロ構造(ビニル結合含量)を調整することができる。

[0052] 本発明の(I)(共)重合ゴムを重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。

[0053] 本発明で使用される開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合ゴム中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-アミロキシド、カリウム-n-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド; インバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミ

でゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0143] 比較例6

重合ゴムCの溶液を固形分換算で99g、重合ゴムFの溶液を固形分換算で1gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115°C熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0144] 比較例7

重合ゴムCの溶液を固形分換算で70g、重合ゴムFの溶液を固形分換算で30gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115°C熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0145] 実施例4

重合ゴムBの溶液を固形分換算で95g、重合ゴムDの溶液を固形分換算で5gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115°C熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0146] 実施例5

重合ゴムAの溶液を固形分換算で90g、重合ゴムEの溶液を固形分換算で10gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115°C熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0147] 実施例6

(9) 大内新興化学工業社製 ノクセラーD

物質名:ジフェニルグアニジン

[0155] [表5]

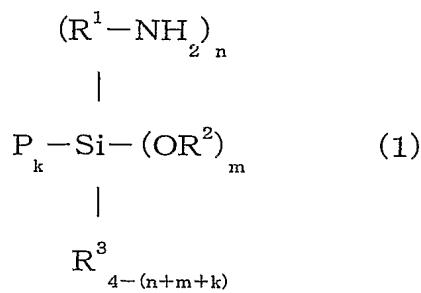
	配合ゴム ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ , 100°C)	μ (指数)	70°C tan δ (指数)	耐摩耗性 (指数)
実施例 1	8 1	1 2 8	1 2 0	9 8
実施例 4	4 6	1 1 0	1 3 5	1 0 5
実施例 5	6 2	1 3 9	1 1 9	9 2
実施例 6	8 2	1 2 5	1 2 3	1 0 1
比較例 1	5 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
比較例 2	9 3	1 1 0	1 0 0	9 0
比較例 3	4 0	1 2 3	1 1 2	7 9
比較例 4	6 1	1 1 0	7 4	6 5
比較例 5	4 6	1 0 4	1 0 3	9 4
比較例 6	9 2	1 1 5	1 0 8	9 5
比較例 7	8 5	1 2 5	1 1 8	1 0 0

産業上の利用可能性

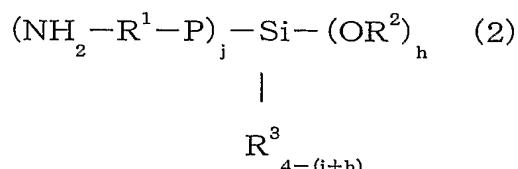
[0156] 本発明のゴム組成物は、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、低ヒステリシスロス性に優れ、破壊強度が良好であり、さらに低動倍率かつ高tan δであるので、低燃費用タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料のほか、防振材としても有用である。

請求の範囲

[1] (補正後) (I) 下記式(1)または(2)で表される、重合体鎖にアミノ基とアルコキシシリル基を有し、重量平均分子量が1,000～90,000である共役ジエン系(共)重合ゴム0.5～35重量%、および
(II) 重量平均分子量が100,000～2,000,000である共役ジエン系(共)重合ゴム99.5～65重量%[ただし、(I)+(II)=100重量%]
とを主成分とするゴム組成物。



(ここで、Pは共役ジエン単独もしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる(共)重合体鎖であり、R¹は炭素数1～12のアルキレン基であり、R²およびR³は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数でありそしてkは1～2の整数である、ただしn+m+kは3～4の整数である)、



(ここで、P、R¹、R²およびR³の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただしj+hは2～4の整数である)

[2] (削除)

[3] (補正後) (II) 成分が、重合体鎖に、アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基、スズ原子およびケイ素原子の群から選ばれた少なくとも1種を有する請求項1記載のゴム組成物。

[4] (補正後) (I)～(II)成分の合計量100重量部に対し、さらに伸展油を10～50重量部含有する請求項1または3いづれかに記載のゴム組成物。

[5] (補正後)さらにシリカおよび／またはカーボンブラックを含み、その含有量が(I)～(II)成分を含むゴム成分の合計量100重量部に対し1～150重量部である請求項1、3または4いづれかに記載のゴム組成物。